

61

Int. Cl.: A 61 k, 7/12

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



62

Deutsche Kl.: 30 h, 13/08

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 2215 303

Aktenzeichen: P 22 15 303.3

Anmeldetag: 29. März 1972

Offenlegungstag: 12. Oktober 1972

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 30. März 1971 30. März 1971

33

Land: V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen: 129556 129557

54

Bezeichnung: Haarfärbemittel

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: The Procter & Gamble Co., Cincinnati, Ohio (V. St. A.)

Vertreter gem. § 16 PatG. Beil, W., Dipl.-Chem. Dr. jur.; Hoeppener, A.;  
Wolff, H. J., Dipl.-Chem. Dr. jur.; Beil, H. Chr., Dr. jur.;  
Rechtsanwälte, 6230 Frankfurt

72

Als Erfinder benannt: Milbrada, Edward John, West Chester, Ohio (V. St. A.)

DT 2215 303

RECHTSANWÄLTE  
DR. JUR. DIPL.-CHEM. WALTER BEIL  
ALFRED HOEPPENER  
DR. JUR. DIPL.-CHEM. H.-J. WOLFF  
DR. JUR. HANS CHR. BEIL

623 FRANKFURT AM MAIN-HOCHST  
ADELONSTRASSE 58

2215303

27. März 1972

Unsere Nr. 17 748

The Procter & Gamble Company  
Cincinnati, Ohio, V.St.A.

#### Haarfärbemittel

Gegenstand der Erfindung sind Haarfärbemittel, die als wesentliche Bestandteile eine Peroxidquelle, einen oder mehrere Oxydationsfarbstoff-Vorläufer und eine Guanidinverbindung oder Arginin oder ein Protein oder Polypeptid mit hohem Arginingehalt enthalten.

Vorgebildete Farbstoffe zum Färben von Haar haben, da sie dem Haar im allgemeinen Farben verleihen, die den natürlichen Haarfarben nicht ausreichend ähneln, keine weite Anwendung gefunden. Produkte, die Substanzen enthalten (gewöhnlich  $H_2O_2$  und einen Farbstoffvorläufer); die durch einen Oxydationsprozeß die Farbstoffe in situ auf dem Haar bilden, ergeben Farben, die der natürlichen Haarfarbe weitgehend ähneln und einen entsprechenden kommerziellen Erfolg erzielt haben. Diese Produkte, die im Handel als "Oxydationsfarbstoffe" bekannt sind, erfordern ziemlich scharfe Oxydationsbedingungen (z.B. die Durchführung der Oxydation bei  $H_2O_2$  Konzentrationen von 3 % oder mehr und einem pH-Wert von 8,5 oder höher für eine Zeit von mehr als 20 Minuten) und hohe Konzentrationen der Farbstoffvorläufer

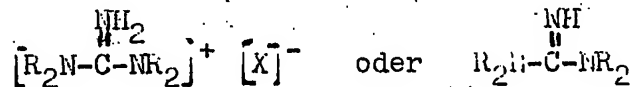
209842/1159

um die gewünschte Färbung zu erreichen. Aus diesen und anderen Gründen können diese Farbstoffe die Haut reizen und empfindlich machen sowie bei einigen Verbrauchern das Haar schädigen. Außerdem hat das Ammoniumhydroxid, das im allgemeinen verwendet wird, um in diesen Produkten den hohen pH-Wert aufrechtzuerhalten, einen Geruch, der von den meisten Verbrauchern als unangenehm empfunden wird, und man nimmt an, daß das Ammoniumhydroxid zu der Beeinträchtigung des Haares und der Reizung und Empfindlichmachung der Haut beiträgt. Ferner sind, selbst wenn man das Haar mit den gegenwärtig erhältlichen Oxydationsfarbstoffen behandelt, die erzielten Haarfarben oft ziemlich unbeständig und werden beim Waschen teilweise entfernt.

Ziel der Erfindung ist ein verbessertes Haarfärbemittel auf der Basis eines Oxydationsfarbstoffes, das sich auf wachsendes Haar anwenden läßt, im wesentlichen geruchsfrei ist und bei dem das Haar mit den gegen Shampoo beständigen Farbstoffen gefärbt bleibt. Die Erfindung betrifft auch ein verbessertes Verfahren zum Färben von Haar unter Verwendung dieser Mittel, die verschiedene Oxydationsfarbstoff-Vorläufer, ein Peroxid, eine Guanidinverbindung oder ein Salz dieser Verbindung (bekannt als "Guanidinium"-Verbindungen), oder Arginin oder Proteine oder Polypeptide mit hohem Arginingehalt enthalten.

Genauer gesagt betrifft die Erfindung Haarfärbemittel auf der Basis von Oxydationsfarbstoffen, die

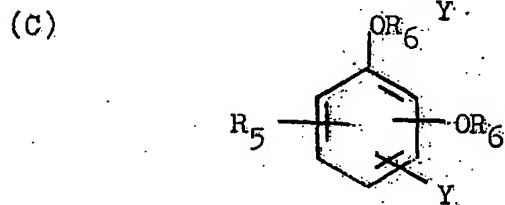
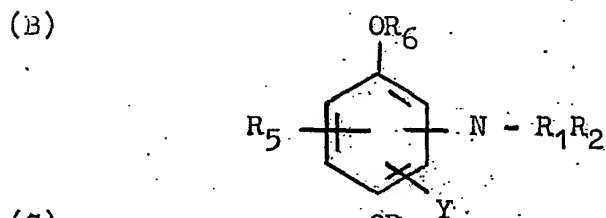
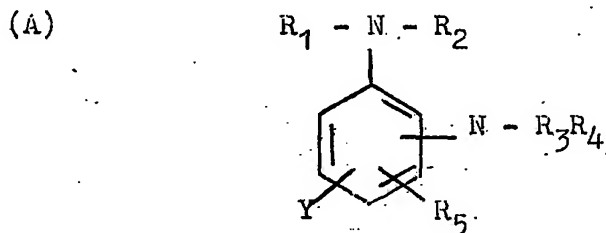
(1) (a) etwa 0,3 bis etwa 40 Gew.-% einer Guanidinverbindung der allgemeinen Formel



enthalten, in der R Wasserstoff, ein niederer Alkylrest,

z.B. der Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl- oder Pentylrest; ein Hydroxyalkylrest, wie der Hydroxymethyl-, Hydroxyäthyl-, oder Hydroxypropylrest oder ein Arylrest, z.B. ein Phenyl-, Phenylmethyl-, Chlorphenyl- oder Alkoxyphenylrest ist, und X ein mit einem Peroxid verträgliches Anion darstellt, z.B. das Chlorid-, Bicarbonat-, Bisulfat-, Carbonat-, Phosphat-, Pyrophosphat-, Tripolyphosphat-, Nitrat-, Acetat-, Sulfat- oder Boration; oder (b) etwa 0,1 bis etwa 20 Gew.% Arginin oder Protaminproteine oder Polypeptide, die in ihrer Struktur eine größere Menge (50 Gew.% und mehr) Arginineinheiten enthalten oder von deren mit Peroxiden verträglichen Salzen;

(2) etwa 0,001 bis etwa 6 Gew.% eines oder mehrerer Oxydationsfarbstoff-Vorläufer mit den allgemeinen Formeln:



in denen Y Wasserstoff, ein Halogenatom, die Nitro-, Amino- oder Hydroxylgruppe,  $\begin{array}{c} O \\ || \\ -CH \end{array}$ ,  $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C-OM \end{array}$  oder  $-SO_3M$  ist, wobei M

Wasserstoff, ein Alkali- oder Erdalkalimetall, den Ammo-

nium- oder einen substituierten Ammoniumrest bedeutet, in dem ein oder mehrere Wasserstoffatome durch einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen ersetzt sind,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff,  $C_1$  bis  $C_4$  Alkyl- oder Alkenylreste oder  $C_6$  bis  $C_9$  Aryl-, Alkaryl- oder Aralkylreste bedeuten,  $R_5$  Wasserstoff, ein  $C_1$  bis  $C_4$  unsubstituierter oder substituiertes Alkyl- oder Alkenylrest, oder ein  $C_6$  bis  $C_9$  unsubstituierter oder substituiertes Aryl-, Alkaryl- oder Aralkylrest ist, wobei die Substituenten die für Y angegebene Bedeutung haben, und  $R_6$  Wasserstoff, einen  $C_1$  bis  $C_4$  substituierten oder unsubstituierten Alkyl- oder Alkenylrest darstellt, wobei die Substituenten die für Y angegebene Bedeutung haben, oder deren mit Peroxiden verträgliche Salze; und

(3) etwa 0,1 bis etwa 6 Gew.% einer wasserlöslichen Peroxidverbindung. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen werden vor ihrer Anwendung auf das Haar als Flüssigkeiten mit einem pH-Wert (wässrig) von etwa 8 bis etwa 11 formuliert.

Die Erfindung umfaßt auch ein Verfahren zum Färben von Haar, insbesondere von wachsendem menschlichem Haar, indem man das Haar bei einem pH-Wert (wässrig) von etwa 8 bis etwa 11 mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in Berührung bringt und die Farbe entwickeln läßt (gewöhnlich 2 bis etwa 60 Minuten).

Die färbenden Zusammensetzungen gemäß der Erfindung werden bei einem optimalen pH-Wert von etwa 8 bis etwa 11, vorzugsweise etwa 9 bis etwa 10, auf das Haar aufgebracht. Obgleich dieser pH-Wert im normalen Bereich der Haarfärbemittel liegt, wird bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ein überraschender Anstieg in der Beständigkeit der entstehenden Haarfarbstoffe beobachtet. Ohne sich

auf eine bestimmte Theorie festlegen zu wollen, nimmt man an, daß die vorliegend verwendete Guanidinverbindung oder das Arginin oder die Proteine das Eindringen der Farbstoffvorläufer in den Haarschaft begünstigen, wodurch die durch Oxydation gebildeten Farbstoffmoleküle stabilisiert werden. Was immer der Grund für die verbesserten Haarfärbereigenschaften der vorliegenden Zusammensetzungen sein mag, so ist diese Verbesserung nicht lediglich dem pH-Wert zuzuschreiben, sondern steht mit der Gegenwart der Guanidin- oder Argininverbindungen in Beziehung.

Die vorliegend verwendeten Guanidinverbindungen umfassen Guanidin und seine basischen Derivate sowie die Reaktionsprodukte dieser Verbindungen mit einer Säure, d.h. Guanidiniumsalze. Die basischen Verbindungen und die Salze werden vorliegend gemeinsam als "Guanidinverbindungen" bezeichnet. Verbindungen, wie Guanidin, Monoalkylguanidine, Di-alkyl-, Trialkyl- und Tetraalkylguanidine, deren Alkylsubstituenten R an den Stickstoffatomen die oben angegebene Bedeutung haben, Arylguanidine der beschriebenen Art, insbesondere N,N'-Diphenylguanidin u.dgl. können als solche oder nach ihrer Neutralisation mit den nachstehend angegebenen Säuren unter Bildung löslicher Guanidiniumsalze in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendet werden. Z.B. können Guanidin, N-Phenylguanidin, N-Methylguanidin, N-Butylguanidin, N,N'-Diphenylguanidin, N-Phenyl-N'-hexylguanidin, N-Hydroxyäthylguanidin, N,N,N',N'-Tetraäthylguanidin, N,N'-Di-hydroxymethylguanidin, N,N-Diphenyl-N'-hydroxybutylguanidin als solche oder nach ihrer Umwandlung mit einer Säure der nachstehend angegebenen Art in Guanidiniumsalze, die vorliegend bevorzugt werden, verwendet werden. Guanidin und die substituierten Guanidinverbindungen sind im Handel erhältlich.

Zu den Säuren, die mit den oben genannten Guanidinverbindungen zu Guanidiniumsalzen umgesetzt werden können, die

209842/1159

sich für die Verwendung in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen, gehören solche, deren Anionen mit den Peroxiden verträglich sind. Z.B. sind Mineralsäuren, wie Chlorwasserstoffsäure, Phosphorsäure, Kohlensäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und die organischen Säuren, wie Ameisensäure, Essigsäure, Laurinsäure, Chloressigsäure u.dgl. für diesen Zweck brauchbar. Säuren mit Metallo-Anionen und stark reduzierenden Anionen, wie Chromsäure und Thiocyansäure, sind nicht geeignet, da diese Anionen mit dem Peroxid reagieren.

Die Umsetzung des Guanidins und seiner Derivate mit den entsprechenden Mengen der als Beispiele genannten Säuren ergibt für die Erfindung brauchbare Guanidiniumsalze, wie Guanidiniumchlorid, Guanidiniumcarbonat, Guanidiniumsulfat, N-Methylguanidiniumsulfat, N-Decylguanidiniumhydrochlorid, N-Methoxyguanidiniumphosphat, N-Hydroxymethyl-N'-hydroxy-äthylguanidiniumcarbonat, N-Phenylguanidiniumcarbonat, N-Phenylguanidiniumchlorid, N-Phenyl-N'-hexylguanidiniumhydrochlorid, Guanidiniumphosphat, Guanidiniumpyrophosphat, Guanidiniumnitrat, Guanidiniumacetat und Guanidiniumchloracetat.

Die Guanidinverbindungen werden in den Zusammensetzungen gemäß der Erfindung in Konzentrationen von etwa 0,3 bis etwa 40, vorzugsweise von etwa 8 bis etwa 12 Gew.% der gesamten Zusammensetzung verwendet. Die Carbonate und Phosphate werden für diesen Zweck bevorzugt, da sie selbst als Puffermittel wirken. Von besonderem Vorteil sind Guanidiniumchlorid, Guanidiniumcarbonat und Guanidiniumphosphat.

Für die Einstellung des pH-Wertes können in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen Basen, wie Alkalimetallhydroxide, z.B. Natriumhydroxid, Äthanolamin u.dgl. verwendet werden.

Wie unten angegeben, können auch Puffersubstanzen zur Einstellung und Aufrechterhaltung des pH-Wertes eingesetzt werden.

Die Aminosäure Arginin und ihre mit Peroxiden verträglichen Salze stellen, wie nachfolgend näher ausgeführt ist, Alternativen zu den Guanidinverbindungen dar. Weitere Alternativen sind Proteine oder Polypeptide mit einem hohen Arginingehalt. Die reine Aminosäure sowie die Proteine und Polypeptide mit einem größeren Anteil an Arginineinheiten und ihre Salze werden vorliegend gemeinsam als "Argininverbindungen" bezeichnet. Proteine mit einem größerem Anteil an Arginineinheiten in ihrer Struktur gehören der Klasse von Proteinen an, die als Protamine bekannt sind. Zwar ist es nicht möglich, mit Sicherheit die vollständige Struktur jedes Gliedes dieser Klasse anzugeben, da nur wenige ihrer Aminosäuresequenzen bestimmt worden sind, jedoch haben alle Protaminproteine mehrere gemeinsame Eigenschaften. Die unterscheidungskräftigsten Merkmale dieser Klasse von Proteinen sind: (a) ein niederes Molekulargewicht im Bereich von etwa 5 000; (b) ein hoher isoelektrischer Punkt im pH-Bereich von etwa 10 bis 12; (c) ein hoher Arginingehalt im Bereich von etwa 50 bis etwa 90 Gew.% des gesamten Proteins. Protaminproteine mit einem hohen Arginingehalt, die sich für die erfindungsgemäßen Zwecke eignen, sind von R.J. Block und K.W. Weiss, "Amino Acid Handbook", Thomas, Springfield, Illinois, (1956), S. 260 ff. beschrieben. Beispiele für diese Protaminproteine mit hohem Arginingehalt sind: Clupein aus Heringen, Fontinin aus Salm, Salmin aus Salm, Iridin aus Regenbogenforellen, Lacustrin aus Seeforellen, Gallin aus Geflügel, Sturin aus Stör, Spermennukleoproteine aus Mollusken (*Patella coerulea*) und macerierten Rinderhoden. Alle diese Proteine der Protaminklasse haben einen Arginingehalt von mehr als 50 % und werden zweckmäßig in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendet.

209842/1159



Proteine der vorstehend beschriebenen Art können einer Hydrolyse mit Säure oder Base unterworfen werden, worauf sie Polypeptide ergeben, die ebenfalls einen hohen Arginingehalt besitzen. Solche Polypeptide werden z.B. bei der Verarbeitung von Fisch und Geflügel erhalten und können ebenfalls in erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendet werden. Die exakte chemische Struktur dieser Polypeptide kann gleichfalls nicht mit Sicherheit angegeben werden, da sie sehr komplexe Aminosäuresequenzen besitzen. Wie im Falle ihrer Stammproteine, die Protamine der vorstehend beschriebenen Art darstellen, haben die vorliegend brauchbaren Polypeptide ein Molekulargewicht von unter etwa 5 000, sind basisch (pH 10-12) und haben einen Arginingehalt von etwa 50 Gew.% oder mehr.

Da das Arginin und die Protaminproteine sowie die Polypeptide mit einem Arginingehalt von 50 % oder mehr basisch sind, werden sie aus den natürlichen Quellen oft in Form der Salze isoliert. Diese Salze können in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendet werden, wenn ihre Anionen mit den Peroxiden verträglich sind. Argininsalze, Protaminproteinsalze und Protaminpolypeptidsalze werden durch Umsetzung dieser Materialien mit Mineralsäuren, wie Chlorwasserstoffsäure, Phosphorsäure, Kohlensäure, Schwefelsäure, Salpetersäure usw. und organischen Säuren, wie Ameisensäure, Essigsäure, Laurinsäure, Chloressigsäure u.dgl. gebildet, die sämtlich Anionen liefern, die mit den Peroxiden verträglich sind. Säuren mit Metallo-Anionen und stark reduzierenden Anionen, z.B. Chromsäure und Thiocyanensäure, sind nicht geeignet, da diese Anionen mit dem Peroxid reagieren.

Die Umsetzung des Arginins und der zuvor genannten Protamine etc. mit entsprechenden Mengen der als Beispiele aufgeführten Säuren ergibt z.B. Argininchlorid, Arginincarbo-

nat, Argininsulfat, Salminsulfat, Clupeinhydrochlorid, Iridinphosphat, Lacustrincarbonat, Gallincarbonat, Sturinchlorid, Hydrochloride von Spermennukleoproteinen, Argininphosphat, Pyrophosphate von mit Säure hydrolysiertem Sturin, Argininnitrat, Acetate von mit Basen behandeltem Gallin, Chloracetate von hydrolysiertem Lacustrin u.dgl. Alle diese Salze eignen sich für die Verwendung in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen.

Das Arginin, die Protaminproteine, Protaminpolypeptide und deren mit Peroxiden verträglichen Salze werden vorliegend in Konzentrationen von etwa 0,1 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis etwa 4 Gew.% der gesamten Zusammensetzung verwendet. Die Phosphate und Carbonate werden bevorzugt, da sie selbst als Puffersubstanzen wirken. Besonders vorteilhaft sind Argininphosphat, Arginincarbonat und Argininchlorid sowie Clupeincarbonat und Salminphosphat.

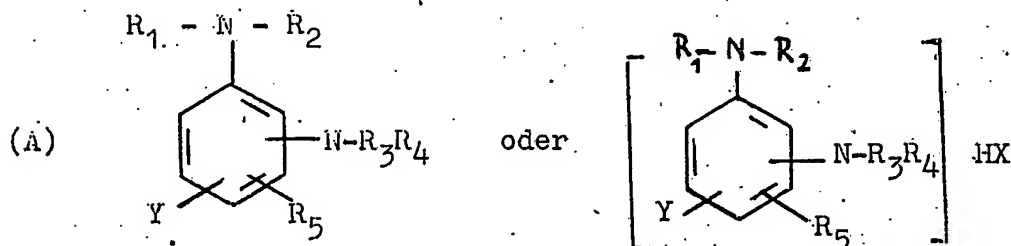
Die in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendeten Vorläufer für die Oxydationsfarbstoffe umfassen aromatische Diamine, mehrwertige Phenole, Aminophenole und Derivate dieser aromatischen Verbindungen (z.B. N-substituierte Derivate der Amine und Äther der Phenole). Allgemein ausgedrückt, umfassen die Vorläufer für die Oxydationsfarbstoffe zum Färben von Haar solche monomeren Materialien, die bei der Oxydation Oligomere oder Polymere mit ausgedehnten konjugierten Elektronensystemen in ihrer Molekülstruktur bilden. Aufgrund der neuen Elektronenstruktur weisen die erhaltenen Oligomeren und Polymeren eine Verschiebung ihres elektronischen Spektrums in den sichtbaren Bereich auf und erscheinen gefärbt. Z.B. umfassen Vorläufer für Oxydationsfarbstoffe, die gefärbte Polymere zu bilden vermögen, Materialien wie Anilin, das eine einzige funktionelle Gruppe besitzt und bei der Oxydation einer Reihe konjugierter Imine und chinoide Dimerer, Trimerer etc. bildet, deren Farbe von Grün bis Schwarz reicht.

Verbindungen, wie p-Phenylendiamin, das zwei funktionelle Gruppen besitzt, sind zu einer oxydativen Polymerisation unter Bildung höher molekularer gefärbter Materialien befähigt, die ausgedehnte konjugierte Elektronensysteme aufweisen, d.h. von Farbstoffen vom Typ der sogen. "Bandroski-Base". Die Farbe modifizierende Mittel, wie sie nachfolgend näher beschrieben werden, können gegebenenfalls zusammen mit den Vorläufern für die Oxydationsfarbstoffe verwendet werden, und man nimmt an, daß sich diese während der Bildung <sup>der</sup> gefärbten Polymeren zwischen diese lagern und Verschiebungen in deren elektronischen Spektren bewirken, wodurch leichte Farbveränderungen hervorgerufen werden. Eine repräsentative Aufstellung von für die vorliegende Erfindung geeigneten Vorläufern für Oxydationsfarbstoffe findet man bei Sagarin, "Cosmetic Science and Technology", Interscience, S. 504-508. Selbstverständlich lassen sich die Guanidinverbindungen, das Arginin, die Protaminproteine, die Polypeptide und deren mit Peroxiden verträgliche Salze (zusammen mit einem vorliegend beschriebenen Peroxid) mit allen Arten von Oxydationsfarbstoff-Vorläufern und die Farbe modifizierenden Mitteln verwenden, und die nachfolgend näher erläuterten Vorläufer stellen lediglich Beispiele dar.

Die typischen aromatischen Diamine, mehrwertigen Phenole, Aminophenole und deren Derivate, die vorstehend als primäre Farbstoff-Vorläufer beschrieben sind, können im aromatischen Ring auch weitere Substituenten enthalten, z.B. Halogenatome, Aldehyd-, Carbonsäure-, Nitro-, Sulfonsäure- und substituierte sowie unsubstituierte Kohlenwasserstoffgruppen, ferner weitere Substituenten am Aminostickstoffatom und am phenolischen Sauerstoffatom, z.B. substituierte und unsubstituierte Alkyl- und Arylgruppen.

Beispiele für geeignete aromatische Diamine, Aminophenole, mehrwertige Phenole und deren Derivate sind Verbindungen

mit den allgemeinen Formeln (A), (B) und (C)

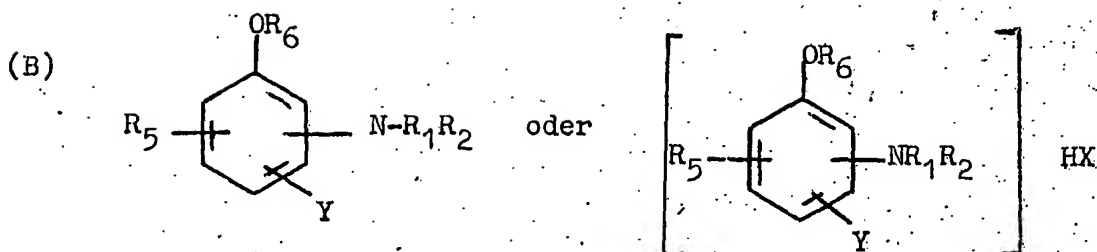


in denen Y ein Wasserstoff- oder Halogenatom (z.B. ein Fluor-, Chlor-, Brom- oder Jodatome), eine Nitro-, Amino- oder Hydroxylgruppe,  $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CH} \end{smallmatrix}$ ,  $-\text{COOM}$  oder  $-\text{SO}_3\text{M}$  ist (wobei M ein

Wasserstoffatom oder ein Alkali- oder Erdalkalimetall, die Ammonium- oder eine substituierte Ammoniumgruppe bedeutet, in der ein oder mehrere Wasserstoffatome durch einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen ersetzt sind),  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  und  $\text{R}_4$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder  $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_4$  Alkyl- oder Alkenylreste oder  $\text{C}_6$  bis  $\text{C}_9$  Aryl-, Alkaryl- oder Aralkylreste darstellen, und  $\text{R}_5$  ein Wasserstoffatom, einen substituierten oder unsubstituierten  $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_4$  Alkyl- oder Alkenylrest oder einen substituierten oder unsubstituierten  $\text{C}_6$  bis  $\text{C}_9$  Aryl-, Alkaryl- oder Aralkylrest bedeutet, wobei die Substituenten die oben für Y angegebene Bedeutung haben. Da die Vorläufer der Formel (A) Amine sind, können sie wie angegeben in Form von Salzen verwendet werden, die mit Peroxiden verträglich sind, wobei X ein mit Peroxiden verträgliches Anion der oben angegebenen Art darstellt. Die für das Salz angegebene allgemeine Formel umfaßt Salze mit einfach, zweifach und dreifach negativen Anionen. Spezielle Beispiele für Verbindungen der Formel (A) sind:

o-Phenylendiamin  
m-Phenylendiamin

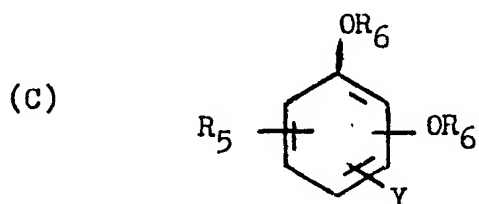
p-Phenylendiamin  
2-Chlor-p-phenylendiamin-sulfat  
2-Jod-p-phenylendiamin  
4-Nitro-o-phenylendiamin-phosphat  
2-Nitro-p-phenylendiamin  
1,3,5-Triaminobenzol  
2-Hydroxy-p-phenylendiamin  
2,4-Diaminobenzoessäure  
Natrium-2,4-diaminobenzoat  
Calcium-di-2,4-diaminobenzoat  
Ammonium-2,4-diaminobenzoat  
Trimethylammonium-2,4-diaminobenzoat  
Tri-(2-hydroxyäthyl)-ammonium-2,4-diaminobenzoat  
2,4-Diaminobenzaldehyd-carbonat  
2,4-Diaminobenzolsulfonsäure  
Kalium-2,4-diaminobenzolsulfonat  
N,N-Diisopropyl-p-phenylendiamin-bicarbonat  
N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin  
N-Methyl-N'-(2-propenyl)-p-phenylendiamin  
N-Phenyl-p-phenylendiamin-chlorid  
N-Phenyl-N-benzyl-p-phenylendiamin  
N-Äthyl-N'-(3-äthylphenyl)-p-phenylendiamin  
2,4-Toluoldiamin-dinitrat  
2-Äthyl-p-phenylendiamin  
2-(2-Bromäthyl)-p-phenylendiamin  
2-Phenyl-p-phenylendiamin-laurat  
4-(2,5-Diaminophenyl)-benzaldehyd  
2-Benzyl-p-phenylendiamin-acetat  
2-(4-Nitrobenzyl)-p-phenylendiamin  
2-(4-Methylphenyl)-p-phenylendiamin  
2-(2,5-Diaminophenyl)-5-methylbenzoessäure



wobei X und Y die gleiche Bedeutung haben wie in der Formel (A);  $R_1$  und  $R_2$  können gleich oder verschieden sein und haben die gleiche Bedeutung wie in der Formel (A);  $R_5$  hat ebenfalls die gleiche Bedeutung wie in der Formel (A), und  $R_6$  ist Wasserstoff oder ein substituierter oder unsubstituierter  $C_1$  bis  $C_4$  Alkyl- oder Alkenylrest, in dem die Substituenten die für Y in der Formel (A) angegebene Bedeutung haben. Spezielle Beispiele für Verbindungen der Formel (B) sind:

o-Aminophenol  
m-Aminophenol  
p-Aminophenol  
 2-Chlor-p-aminophenol  
 2-Jod-p-aminophenol  
 2-Nitro-p-aminophenol  
 3,4-Dihydroxyanilin  
 3,4-Diaminophenol-chloracetat  
 2-Hydroxy-4-aminobenzoesäure  
 2-Hydroxy-4-aminobenzaldehyd  
 3-Amino-4-hydroxybenzolsulfonsäure  
 N,N-Diisopropyl-p-aminophenol  
 N-Methyl-N-(1-propenyl)-p-aminophenol  
 N-Phenyl-N-benzyl-p-aminophenol-sulfat  
 N-Methyl-N-(3-äthylphenyl)-p-aminophenol  
 2-Nitro-5-äthyl-p-aminophenol  
 2-Nitro-5-(2-bromäthyl)-p-aminophenol  
 (2-Hydroxy-5-aminophenyl)-acetaldehyd  
 2-Methyl-p-aminophenol

(2-Hydroxy-5-aminophenyl)-essigsäure  
 3-(2-Hydroxy-5-aminophenyl)-1-propen  
 3-(2-Hydroxy-5-aminophenyl)-2-chlor-1-propen  
 2-Phenyl-p-aminophenol-palmitat  
 2-(4-Nitrophenyl)-p-aminophenol  
 2-Benzyl-p-aminophenol  
 2-(4-Chlorbenzyl)-p-aminophenol-perchlorat  
 2-(4-Methylphenyl)-p-aminophenol  
 2-(2-Amino-4-methylphenyl)-p-aminophenol  
 p-Methoxyanilin  
 2-Bromäthyl-4-aminophenyl-äther-phosphit  
 2-Nitroäthyl-4-aminophenyl-äther-bromid  
 2-Aminoäthyl-4-aminophenyl-äther  
 2-Hydroxyäthyl-4-aminophenyl-äther  
 (4-Aminophenoxy)-acetaldehyd  
 (4-Aminophenoxy)-essigsäure  
 (4-Aminophenoxy)-methansulfonsäure  
 1-Propenyl-4-aminophenyl-äther-isobutytrat  
 (2-Chlor)-1-propenyl-4-aminophenyl-äther  
 (2-Nitro)-1-propenyl-4-aminophenyl-äther  
 (2-Amino)-1-propenyl-4-aminophenyl-äther  
 (2-Hydroxy)-1-propenyl-4-aminophenyl-äther



wobei Y, R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> die gleiche Bedeutung haben wie in der Formel B. Spezielle Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formel (C) sind:

o-Hydroxyphenol (Catechin)  
 m-Hydroxyphenol (Resorcin)  
 p-Hydroxyphenol (Hydrochinon)

4-Methoxyphenol  
2-Methoxyphenol  
4-(2-Chloräthoxy)-phenol  
4-(2-Propenoxy)-phenol  
4-(3-Chlor-2-propenoxy)-phenol  
2-Chlor-4-hydroxyphenol (2-Chlorhydrochinon)  
2-Nitro-4-hydroxyphenol (2-Nitrohydrochinon)  
2-Amino-4-hydroxyphenol  
1,2,3-Trihydroxybenzol (Pyrogallol)  
2,4-Dihydroxybenzaldehyd  
3,4-Dihydroxybenzaldehyd  
3,4-Dihydroxybenzoesäure  
2,4-Dihydroxybenzolsulfonsäure  
3-Äthyl-4-hydroxyphenol  
3-(2-Nitroäthyl)-4-hydroxyphenol  
3-(2-Propenyl)-4-hydroxyphenol  
3-(3-Chlor-2-propenyl)-4-hydroxyphenol  
2-Phenyl-4-hydroxyphenol  
2-(4-Chlorphenyl)-4-hydroxyphenol  
2-Benzyl-4-hydroxyphenol  
2-(2-Nitrophenyl)-4-hydroxyphenol  
2-(2-Methylphenyl)-4-hydroxyphenol  
2-(2-Methyl-4-chlorphenyl)-4-hydroxyphenol  
3-Methoxy-4-hydroxy-benzaldehyd  
2-Methoxy-4-(1-propenyl)-phenol  
4-Hydroxy-3-methoxyzimtsäure  
2,5-Dimethoxyanilin

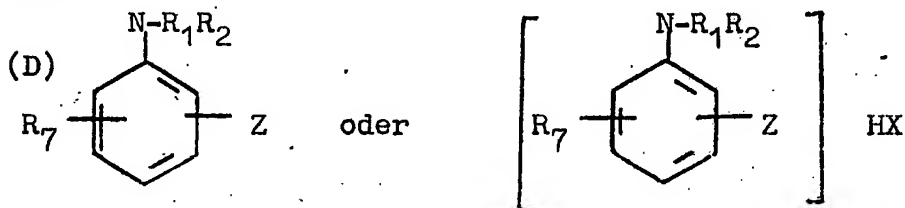
Gegebenenfalls werden in den erfindungsgemäßen Zusammen-  
setzungen die Farbe modifizierende Mittel verwendet. Sie  
umfassen bestimmte aromatische Amine und Phenole sowie de-  
ren Derivate, die selbst keine Farbe erzeugen, aber die  
Farbe, Schattierung oder Intensität der von den Oxydations-  
farbstoff-Vorläufern entwickelten Farben modifizieren.  
Bestimmte aromatische Amine und Phenole sowie deren Deri-



vate, einschließlich verschiedener aromatischer Diamine und mehrwertiger Phenole der durch die Formeln (A), (B) und (C) wiedergegebenen Art, von denen jedoch bekannt ist, daß sie nicht als Oxydationsfarbstoff-Vorläufer geeignet sind, sind vorliegend als die Farbe modifizierende Mittel brauchbar.

Die aromatischen Amine und Phenole und deren Derivate, die vorstehend als die Farbe modifizierende Mittel beschrieben sind, können im aromatischen Ring auch weitere Substituenten enthalten, z.B. Halogenatome, Aldehyd-, Carbonsäure-, Nitro-, Sulfonyl- und substituierte sowie unsubstituierte Kohlenwasserstoffgruppen, ferner weitere Substituenten am Aminostickstoffatom oder am phenolischen Sauerstoffatom, z.B. substituierte und unsubstituierte Alkyl- und Arylgruppen. Wiederum sind auch mit Peroxiden verträgliche Salze geeignet.

Beispiele für aromatische Amine, Phenole und deren Derivate sind Verbindungen der allgemeinen Formeln (D) und (E).



in denen Z ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub> bis C<sub>3</sub> Alkylgruppe, ein Halogenatom (z.B. ein Fluor-, Chlor-, Brom- oder Jodatom), die Nitrogruppe,  $\text{O}=\text{C}-\text{H}$ , -COOM oder SO<sub>3</sub>M (wobei M

ein Wasserstoffatom oder ein Alkali- oder Erdalkalimetall, die Ammonium- oder eine substituierte Ammoniumgruppe ist, in der ein oder mehrere Wasserstoffatome durch einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen ersetzt

2215303

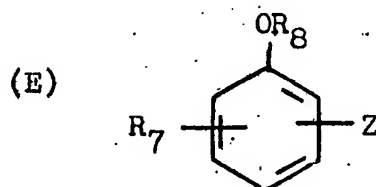
- 17 -

sind),  $R_1$  und  $R_2$  gleich oder verschieden sind und  $C_4$  bis  $C_6$  Alkyl- oder Alkenylreste darstellen und  $R_7$  ein Wasserstoffatom, ein substituiertes oder unsubstituiertes  $C_1$  bis  $C_4$  Alkyl- oder Alkenylrest oder ein substituiertes oder unsubstituiertes  $C_6$  bis  $C_9$  Aryl-, Alkaryl-, wobei die Substituenten die oben für Z angegebene Bedeutung haben und X die gleiche Bedeutung hat wie in der Formel (A). Spezielle Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formel (D) sind:

Anilin  
 p-Chloranilin-sulfat  
 p-Fluoranilin  
 p-Nitranilin  
 p-Aminobenzaldehyd  
 p-Aminobenzoesäure  
 Natrium-p-aminobenzoat  
 Lithium-p-aminobenzoat  
 Calcium-di-p-aminobenzoat  
 Ammonium-p-aminobenzoat  
 Trimethylammonium-p-aminobenzoat  
 Tri-(2-Hydroxyäthyl)-p-aminobenzoat  
 p-Aminobenzolsulfonsäure  
 p-Aminobenzolsulfonat  
 Kalium-p-aminobenzolchlorid  
 N-Methylanilin  
 N-Propyl-N-phenylanilin  
 N-Methyl-N-2-propenylanilin  
 N-Benzylanilin  
 N-(2-Äthylphenyl)-anilin  
 4-Methylanilin  
 4-(2-Bromäthyl)-anilin  
 2-(2-Nitroäthyl)-acetaldehyd  
 (4-Aminophenyl)-acetaldehyd  
 4-Aminophenyl-essigsäure

209842/1159

4-(2-Propenyl)-anilin-acetat  
 4-(3-Brom-2-propenyl)-anilin  
 4-Phenylanilin-chloracetat  
 4-(3-Chlorphenyl)-anilin  
 4-Benzylanilin  
 4-(4-Jodbenzyl)-anilin  
 4-(3-Äthylphenyl)-anilin  
 4-(2-Chlor-4-Äthylphenyl)-anilin



in der Z und R<sub>7</sub> die gleiche Bedeutung haben wie in der Formel (D) und R<sub>8</sub> ein substituierter oder unsubstituierter C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub> Alkyl- oder Alkenylrest ist, in dem die Substituenten die für Z in der Formel (D) angegebene Bedeutung haben. Spezielle Beispiele für Verbindungen der Formel (E) sind:

Phenol  
 p-Chlorphenol  
 p-Nitrophenol  
 p-Hydroxybenzaldehyd  
 p-Hydroxybenzoesäure  
 p-Hydroxybenzolsulfonsäure  
 Äthylphenyläther  
 2-Chloräthylphenyläther  
 2-Nitroäthylphenyläther  
 Phenoxyacetaldehyd  
 Phenoxyessigsäure  
 3-Phenoxy-1-propen  
 3-Phenoxy-2-nitro-1-propen  
 3-Phenoxy-2-brom-1-propen

4-Propylphenol  
 4-(3-Brompropyl)-phenol  
 2-(2-Nitroäthyl)-phenol  
 (4-Hydroxyphenyl)-acetaldehyd  
 (4-Hydroxyphenyl)-essigsäure  
 4-(2-Propenyl)-phenol  
 4-Phenylphenol  
 4-(3-Bromphenyl)-phenol  
 4-Benzylphenol  
 4-(3-Fluor-2-propenyl)-phenol  
 4-(4-Chlorbenzyl)-phenol  
 4-(3-Äthylphenyl)-phenol  
 4-(2-Chlor-3-äthylphenyl)-phenol  
 2,5-Xylenol

Die Oxydationsfarbstoff-Vorläufer können vorliegend allein oder zusammen mit anderen Oxydationsfarbstoff-Vorläufern verwendet werden und ein oder mehrere Farbstoff-Vorläufer können in Kombination mit einem oder mehreren die Farbe modifizierenden Mitteln eingesetzt werden. Die Auswahl des einzelnen Farbstoff-Vorläufers oder einer besonderen Kombination von Farbstoff-Vorläufern und Modifizierungsmitteln ist durch die Farbe, Schattierung und Intensität der gewünschten Farbe bestimmt. Es existieren 11 bevorzugte Oxydationsfarbstoff-Vorläufer, die vorliegend allein oder in Kombination verwendet werden können und Oxydationsfarbstoffe ergeben, die dem Haar eine Vielzahl von Schattierungen verleihen, von aschblond bis schwarz. Bei diesen Vorläufern handelt es sich um: Pyrogallol, Resorcin, p-Phenylendiamin, o-Phenylendiamin, m-Phenylendiamin, o-Aminophenol, p-Aminophenol, 4-Amino-2-nitrophenol, Nitro-p-phenylendiamin, N-Phenyl-p-phenylendiamin und 2,4-Diaminoanisol. Diese können als solche oder wie oben angegeben in Form ihrer mit Peroxiden verträglichen Salze angewendet werden.

2215303

- 20 -

Die Konzentration des Farbstoff-Vorläufers (und, falls verwendet, des die Farbe modifizierenden Mittels) in der färbenden Lösung kann etwa 0,001 bis etwa 6 Gew.% betragen, vorzugsweise etwa 0,01 bis etwa 2,0 Gew.%.

Für die Entwicklung der Farbe ist ein Peroxid in einer Konzentration von etwa 0,1 bis etwa 6,0 Gew.% erforderlich. Die Peroxidkomponente der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen umfaßt Wasserstoffperoxid sowie beliebige wasserlösliche Alkalimetall- und Erdalkalimetallperoxide, wie Natriumperoxid und Kaliumperoxid. Außerdem können Peroxidkomplexe, wie wasserlösliche Additionsverbindungen organischer Materialien, z.B. von Harnstoff und Guanidin mit Wasserstoffperoxid verwendet werden. Beispiele für diese Materialien sind Harnstoff-Peroxid, Guanidin-Peroxid und N-Methylharnstoff-Peroxid. Natriumperborat ist ebenfalls geeignet, ebenso die organischen Peroxide, z.B. die organischen Peroxysäuren mit der allgemeinen Formel  $RCOOOH$ , in der R ein niederer Alkylrest oder ein Phenylrest ist. Bevorzugt werden  $H_2O_2$ , Alkalimetallperoxide und Harnstoff-Peroxid.

Wie schon angegeben werden die Farbstoffe gemäß der Erfindung im basischen pH-Bereich (pH 8 bis 11, vorzugsweise 9 bis 10) angewandt. Während des Färbeverfahrens ändert sich manchmal der pH-Wert der Farbstoffzusammensetzung. Daher enthält bei einer bevorzugten Ausführungsform die erfindungsgemäße Zusammensetzung eine Puffersubstanz, um den pH-Wert innerhalb des gewünschten Bereiches verhältnismäßig konstant zu halten. Für diesen Zweck können beliebige der herkömmlichen gegenüber Peroxiden beständigen Puffersubstanzen verwendet werden, die für den pH-Bereich von 8 bis 11 geeignet sind, z.B. Carbonate,  $Na_2HPO_4$  und  $NaH_2PO_4$ . Besonders bevorzugt als Puffersubstanzen werden die Phosphate, vor allem Ortho-, Meta- und Triphosphatsalze. Zwar sind beliebige der herkömmlichen Puffersubstan-

209842/1159

zen für die erfindungsgemäßen Zwecke brauchbar, jedoch haben die Phosphatpuffersalze den Vorteil, daß sie für die Haut unschädlich sind, wirksame Puffersubstanzen für den angegebenen pH-Bereich darstellen und das verwendete Peroxid stabilisieren, indem sie eine durch Metallionen katalysierte Peroxidzersetzung verhindern. Puffersubstanzen, wie die Phosphate werden in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen gewöhnlich in Konzentrationen von etwa 0,1 bis etwa 5 Gew.% verwendet. Die Carbonat- oder Phosphatsalze der Guanidinverbindungen, des Arginins, der Protamine und der Polypeptide wirken beim entsprechenden pH-Wert selbst puffernd.

Es ist bekannt, daß die Farbstoff-Vorläufer und die Modifizierungsmittel für die Farbe, wenn sie mit flüssigen Peroxidlösungen in Kontakt kommen, polymerisiert werden und gefärbte Farbstoffmoleküle bilden. Aus diesem Grunde ist es notwendig, bei der Formulierung der erfindungsgemäßen Farbstoffzusammensetzungen bis unmittelbar vor ihrer Anwendung auf das Haar flüssige Peroxide auszuschließen. Dies kann z.B. dadurch geschehen, daß man die Farbstoff-Vorläufer, die Guanidinverbindungen, das Arginin oder die Protamine und die Modifizierungsmittel für die Farbe getrennt vom Peroxid verpackt. Diese getrennte Verpackung ist notwendig, wenn vorliegend im Handel erhältliche wässrige Lösungen von Wasserstoffperoxid verwendet werden. Alternativ kann ein trockenes Peroxid, z.B. Natriumperoxid, Natriumperborat oder Harnstoff-Peroxid zusammen mit den Farbstoff-Vorläufern, den Modifizierungsmitteln für die Farbe, der Guanidin- oder Argininverbindung usw., der Puffersubstanz u.dgl. trocken verpackt werden. Diese Zusammensetzungen sind für den Zusatz zu Wasser oder einer nachstehend angegebenen Trägerflüssigkeit unmittelbar vor der Anwendung bestimmt.

Das erfindungsgemäß Färbeverfahren wird vorzugsweise in wässriger Lösung durchgeführt (der Ausdruck "Lösung" umfaßt vorliegend auch feine Dispersionen oder Kolloide der reagierenden und umgesetzten Materialien), jedoch kann jedes flüssige Trägermedium verwendet werden, das das Färbeverfahren nicht beeinträchtigt und sicher auf die Haut angewendet werden kann. Wenn die oben angegebenen trockenen Zusammensetzungen verwendet werden, werden sie durch Rühren oder Schütteln einfach in der ausgewählten Trägerflüssigkeit dispergiert. Wenn wässriges Wasserstoffperoxid verwendet wird, werden die Guanidinverbindung bzw. das Arginin oder das Protamin oder deren Salze, die Farbstoff-Vorläufer und die Modifizierungsmittel für die Farbe einfach damit vermischt. Beispiele für alternative Lösungsmittel sind Glycerin, Äthanol und Formamid. Die Zeit, während der das Haar der Färbelösung ausgesetzt wird, kann einige wenige Sekunden bis zu einer oder mehreren Stunden betragen. Vorzugsweise beträgt sie etwa 10 bis 40 Minuten.

Die herkömmlichen Haarfärbemittel enthalten Verdickungsmittel, wie Carboxymethylcellulose, oberflächenaktive Mittel, wie Nonylphenoxypolyoxyäthylene und Konditionierungsmittel, wie löslich gemachte Lanolinderivate. Diese Bestandteile können auch in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendet werden.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine wässrige Mischung hergestellt, die 0,1 bis 4,0 Gew.% Wasserstoffperoxid und einen oder mehrere Oxydationsfarbstoff-Vorläufer und gegebenenfalls ein oder mehrere Modifizierungsmittel für die Farbe enthält, wobei die Gesamtmenge an Farbstoff-Vorläufer in diesem Gemisch etwa 0,01 bis etwa 2,0 Gew.% beträgt. Der pH-Wert des Gemisches wird mit der Guanidinverbindung bzw. dem Arginin oder dem Protamin und, falls benötigt, einer

Base eingestellt und während des Färbeverfahrens in geeigneter Weise, z.B. durch Puffersalze, die mit Peroxiden verträglich sind (z.B. einer Mischung aus  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) im Bereich von etwa 8,0 bis 11,0, vorzugsweise von 9 bis 10,0 gehalten. Das zu färbende Haar wird in das Gemisch eingetaucht. Wenn das Haar die gewünschte Farbe erlangt hat (normalerweise in etwa 5 bis 40 Minuten) wird es aus der Lösung genommen, gespült und getrocknet.

Alternativ können die Guanidinverbindung bzw. das Arginin oder die Protaminproteine und die Farbstoff-Vorläufer zusammen in einer Zusammensetzung formuliert werden, die unmittelbar vor dem Gebrauch auf die entsprechende Anwendungskonzentration verdünnt wird. Diese Zusammensetzungen enthalten die Guanidinverbindung bzw. das Arginin oder das Protamin und einen oder mehrere Oxydationsfarbstoff-Vorläufer und gegebenenfalls ein oder mehrere Modifizierungsmittel für die Farbe. Sie können unmittelbar vor ihrer Anwendung direkt zu einer gepufferten Lösung von Wasserstoffperoxid gegeben werden. Obgleich diese Zusammensetzungen nur die Guanidinverbindung oder das Arginin oder die Protaminverbindungen und die Farbstoff-Vorläufer enthalten können, enthalten sie diese Materialien normalerweise in Kombination mit einem inerten Verdünnungsmittel, um die Handhabung und das Abmessen zu erleichtern. Die Verdünnungsmittel können eine Flüssigkeit sein, wie Wasser, so daß ein flüssiges Konzentrat entsteht, oder sie können aus Feststoffen bestehen, z.B. aus anorganischen Salzen (wie Natriumchlorid, Calciumsulfat usw.), Stärken, Zuckern usw. Normalerweise beträgt die Gesamtmenge an Arginin oder Protaminverbindung und Farbstoff-Vorläufer in den Zusammensetzungen etwa 0,5 bis etwa 60 Gew.%. Der Rest der Zusammensetzung besteht aus Verdünnungsmitteln und gegebenenfalls solchen anderen Materialien, wie Haarbehandlungsmitteln (z.B. löslichen Lanolinderivaten), Lösungs-



mitteln (z.B. Äthanol), oberflächenaktiven Mitteln, Verdickungsmitteln (z.B. Cellulosederivaten), Antioxydationsmitteln für die Farbstoff-Vorläufer (z.B. Natriumsulfit) u.dgl.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1

Flüssiges Haarfärbemittel

<u>Bestandteile</u>	<u>g</u>
Guänidiniumcarbonat	10
Äthanol	2,5
Tween 80 <sup>1</sup>	10
Kyro EOB <sup>2</sup>	3,5
Solulan 75 <sup>3</sup>	1,75
Wasser	72,25

1 Polyoxyäthylen (20)-sorbitanmonooleat

2 Nonylphenoxypolyoxyäthylen

3 löslich gemachtes Lanolin

Die oben angegebenen Materialien wurden miteinander vermischt. Dann wurden 3,0 g p-Phenylendiamin zu 97 g dieser Formulierung gegeben, und die erhaltene Zusammensetzung wurde im nachstehend beschriebenen Färbetest verwendet.

Färbetest

Strähnen dunkelbraunen oder schwarzen Haares von Europäern wurden durch Eintauchen der Haarenden in Leim präpariert. Die Strähnen wogen zwischen 2 und 5 g. Die Strähnen wurden dann mit einer Standard-Wasserstoffperoxid-Ammoniumperoxydisulfat Bleichlösung hellblond gebleicht. Anschließend wurden die Strähnen mit dem wie oben hergestellten Guänidiniumcarbonat-p-Phenylendiamin Farbstoff gefärbt, wobei

man einen handelsüblichen Wasserstoffperoxid-Farbstoff-entwickler (etwa 6 %  $H_2O_2$ ) im Gewichtsverhältnis von etwa 1:1 verwendete. Unter Verwendung eines Standard-Ammoniumhydroxid-p-Phenylendiamin Farbstoffs der gleichen Zusammensetzung wie der Guanidiniumcarbonat Farbstoff, in dem jedoch das Guanidiniumcarbonat durch die äquivalente Menge Ammoniumhydroxid (28 Gew.%ige Lösung) ersetzt war, wurden Doppelproben hergestellt. Die gefärbten Strähnen wurden in der Mitte durchgeschnitten. Die eine Hälfte diente als Standard, während die andere zweimal mit etwa 0,1 ml eines im Handel erhältlichen Shampoos gewaschen wurde. Nach jeder Wäsche wurde mit 10 ml destilliertem Wasser gespült. Beim Vergleich der Spüllösungen des Guanidiniumcarbonat Farbstoffs und des Ammoniumhydroxid Farbstoffs stellte man fest, daß in dem mit dem Guanidiniumcarbonat behandelten Haar mehr Farbstoff zurückgehalten wurde als in dem mit dem Ammoniumhydroxid Farbstoff behandelten Haar.

### Beispiel 2

#### Trockenes Haarfärbemittel

<u>Bestandteile</u>	<u>Gew. %</u>
p-Phenylendiamin	0,2
Guanidiniumcarbonat	24
Natriumperoxid	2,0
Natriumcarboxymethylcellulose	2,0
Stärke	Rest

50,0 g des obigen trockenen Haarfärbemittels werden zu der gleichen Gewichtsmenge Wasser gegeben und damit vermischt, so daß eine Färbelösung mit 0,1 % p-Phenylendiamin, 12 % Guanidiniumcarbonat, 1 % Natriumperoxid und 1 % Natriumcarboxymethylcellulose entsteht. Die Zusammensetzung hat einen pH-Wert von etwa 9. Unmittelbar nach dem Vermischen wird hellblondes Haar mit dieser verdickten Färbelösung

überzogen, etwa 25 Minuten mit ihr in Berührung gelassen und braun gefärbt. Der dunkelbraune Farbstoff wird beim Waschen nicht wesentlich entfernt.

Ersetzt man in der obigen Zusammensetzung das p-Phenylendiamin durch die äquivalente Menge o-Phenylendiamin, 2,4-Toluoldiamin, N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin, N-Phenyl-p-phenylendiamin, 4-Nitro-o-phenylendiamin, p-Aminophenol, m-Aminophenol, o-Aminophenol, 2-Nitro-p-aminophenol, N-Methyl-p-aminophenol, 2-Amino-1-phenol-4-sulfonsäure, p-Methoxyanilin, 2,5-Dimethoxyanilin, p-Hydroxyphenol, o-Hydroxyphenol, 2-Methoxyphenol, 4-Methoxyphenol, 3-Methoxy-4-hydroxybenzaldehyd oder 3,4-Dihydroxybenzaldehyd, so erhält man äquivalente Haarfärbungen. Mit diesen Zusammensetzungen gefärbtes Haar ergibt die in der Tabelle 1 aufgeführten Farben.

Tabelle 1

Vorläufer	Vorläufer Konz.,%	anfängliche Haar- farbe	endgültige Haarfarbe
<u>p</u> -Phenylendiamin	0,1	hellblond	stumpfes Braun
<u>o</u> -Phenylendiamin	0,1	hellblond	warmes Braun
2,4-Toluoldiamin	0,1	hellblond	warmes Braun
N,N-Dimethyl- <u>p</u> -phenylendiamin	0,1	hellblond	stumpfes Braun
N-Phenyl- <u>p</u> -phenylendiamin	0,1	hellblond	schwarz
4-Nitro- <u>o</u> -phenylendiamin	0,1	hellbraun	warmes Braun
<u>p</u> -Aminophenol	0,1	hellblond	stumpfes Braun
<u>m</u> -Aminophenol	0,1	hellblond	warmes Braun
<u>o</u> -Aminophenol	0,1	hellblond	warmes Braun
2-Nitro- <u>p</u> -aminophenol	0,1	hellbraun	warmes Braun
N-Methyl- <u>p</u> -aminophenol	0,1	hellblond	goldblond

Vorläufer	Vorläufer- Konz., %	anfängliche Haar- farbe	endgültige Haarfarbe
2-Amino-1-phenol-4-sulfonsäure	0,1	hellblond	goldblond
p-Methoxyanilin	0,1	hellblond	blaugrau
2,5-Dimethoxyanilin	0,1	hellblond	strumpfes Braun
p-Hydroxyphenol	0,1	hellblond	stumpfes Blond
o-Hydroxyphenol	0,1	hellblond	stumpfes Braun
2-Methoxyphenol	0,1	hellblond	goldblond
4-Methoxyphenol	0,1	hellblond	rotgold
3-Methoxy-4-hydroxybenzaldehyd	0,1	hellblond	strumpfes Blond
3,4-Dihydroxybenzaldehyd	0,1	hellblond	rot

### Beispiel 3

#### Dunkelbraunes Haarfärbemittel

Bestandteile	Gew. %
p-Aminodiphenylamin	0,05
4-Amino-2-nitrophenol	0,10
p-Aminophenol	0,21
2-Nitro-p-phenylendiamin	0,01
p-Phenylendiamin	2,1
1:1 Fusionsmischung aus 4-Nitro-o-phenylendiamin und 2-Nitro-p-phenylendiamin	0,2
Pyrogallol	1,4
Resorcin	0,2
Natriumsulfit	0,2
Guanidiniumcarbonat	20
Natriumperoxid	6
Natriumcarboxymethylcellulose	4
Stärke	Rest

Die obige trockene Zusammensetzung wird zu Wasser gegeben (1:1 Gewichtsbasis) und damit gemischt, worauf eine geruchlose verdickte Färbelösung vom pH-Wert etwa 9,3 entsteht. Unmittelbar nach dem Vermischen wird gebleichtes blondes Haar mit der verdickten Färbelösung überzogen, etwa 40 Minuten mit ihr in Berührung gelassen und dunkelbraun gefärbt. Die dunkelbraune Farbe wird beim Waschen nicht wesentlich entfernt.

In der obigen Zusammensetzung wird das Guanidiniumcarbonat durch die äquivalente Menge Guanidiniumphosphat, N-Methylguanidiniumcarbonat, N-Decylguanidiniumcarbonat, N-Phenylguanidiniumcarbonat, N,N'-Dimethylguanidiniumphosphat, N-Methyl-N-phenylguanidiniumphosphat, N-Propylguanidiniumnitrat, N,N,N',N'-Tetramethylguanidiniumphosphat bzw. N-Hydroxymethylguanidiniumsulfat ersetzt. Die entstandenen Formulierungen werden auf gebleichtes blondes Haar aufgetragen und färben dieses dunkelbraun.

Die dunkelbraune Farbe wird beim Waschen nicht wesentlich entfernt.

Äquivalente Ergebnisse werden erhalten, wenn man die obigen färbenden Zusammensetzungen vor ihrer Anwendung auf das Haar zu Glycerin, Äthylalkohol, Isopropanol und ihren 1:1-Gewichtsmischungen mit Wasser gibt.

Äquivalente Farbstoffe werden erzielt, wenn man die obigen Zusammensetzungen mit Natriumhydroxid bzw. Triäthanolamin auf einen pH-Wert von etwa 11,0 einstellt.

Diese Zusammensetzungen werden im Gewichtsverhältnis Farbstoffzusammensetzung zu Wasser von 1:3 zu Wasser gegeben. Die erhaltenen Haarfärbemittel werden auf gebleichtes Haar aufgetragen und etwa 30 Minuten mit ihm in Berührung ge-

lassen. Hierdurch wird das Haar hellbraun gefärbt. Die Farbe wird beim Waschen nicht wesentlich entfernt.

Beispiel 4

Aschblondes Haarfärbemittel

<u>Bestandteile</u>	<u>Gew. %</u>
p-Aminodiphenylamin	0,005
o-Aminophenol	0,1
p-Aminophenol	0,025
2-Nitro-p-phenylendiamin	0,065
p-Phenylendiamin	0,15
Fusionsmischung aus 4-Nitro-o-phenylendiamin und 1-Nitro-p-phenylendiamin (Gewichtsverhältnis 1:1)	0,02
Fusionsmischung aus 2,2-Diamin-anisol und p-Phenylendiamin (Gewichtsverhältnis 1:2)	0,11
Hydrochinon	0,007
Pyrogallol	0,5
Resorcin	0,03
Natriumsulfit	0,05
Guanidiniumcarbonat	40
Natriumperoxid	4
Natriumcarboxymethylcellulose	4
Stärke	Rest

Die obige Zusammensetzung wird mit Wasser vermischt (1:1 Gewichtsbasis) und für eine Stunde auf gebleichtes Haar aufgetragen. Die überschüssige Farbstoffzusammensetzung wird durch Spülen mit Wasser aus dem Haar entfernt. Das gefärbte Haar hat eine aschblonde Farbe, die gegen Shampoos beständig ist.

In der obigen Zusammensetzung werden jeweils die folgenden Modifizierungen vorgenommen:

209842/1159

Das Natriumperoxid wird durch die äquivalente Menge Harnstoff-Peroxid, Peroxyessigsäure, p-Chlorperoxybenzoesäure bzw. Methylperoxyessigsäure ersetzt. Das Haar wird wiederum aschblond gefärbt.

Die obige Zusammensetzung wird zu Wasser gegeben (1:1 Gewichts-basis) und vor ihrer Anwendung auf das Haar mit Chlorwasserstoffsäure auf einen pH-Wert von 8,0 gebracht. Das Haar wird innerhalb einer Stunde aschblond gefärbt.

Das Guanidiniumcarbonat wird durch die äquivalente Menge Guanidin, N-Methylguanidin, N,N'-Dimethylguanidin, N,N,N'-Triphenylguanidin, N-Decyl-N'-phenylguanidin, N,N,N',N'-Tetrahydroxyäthylguanidin bzw. N-Methyl-N-äthyl-N'-phenyl-N'-chlorphenylguanidin ersetzt, und der pH-Wert wird mit Natriumhydrophosphatpuffer auf 9,5 eingestellt. Es werden äquivalente Zusammensetzungen erhalten.

Das Guanidiniumcarbonat wird durch die äquivalente Menge N-Methylguanidiniumcarbonat, N,N,N'-Triphenylguanidiniumphosphat, Tetrahydroxyäthylguanidiniumacetat, Tetranaphthylguanidiniumchloracetat, Tetradecylguanidiniumfluorid, N-Chlormethylguanidiniumlactat, N-Äthoxybutylguanidiniumbicarbonat bzw. N-Propylguanidiniumbenzoat ersetzt. Es werden wiederum äquivalente Haarfärbezusammensetzungen erhalten, auch, wenn man das p-Aminodiphenylamin durch o-Phenylendiamin, m-Phenylendiamin, 4-Amino-2-nitrophenol, Nitro-p-phenylendiamin, N-Phenyl-p-phenylendiamin bzw. 2,4-Diaminoanisol ersetzt.

Die Pyrogallolkonzentration wird auf 5,0 und die p-Phenylendiaminkonzentration auf 1,6 % erhöht. Es wird eine schwarze Haarfärbezusammensetzung mit pupurfarbener Schattierung erhalten. Diese Zusammensetzung wird im Gewichtsverhältnis 1:1 mit Wasser gemischt und für etwa 10 Minuten auf

Haar aufgetragen. Das gefärbte Haar ist schwarz mit purpurfarbener Schattierung. Die Farbe ist gegen Shampoos im wesentlichen beständig.

### Beispiel 5

#### Trockenes Haarfärbemittel

<u>Bestandteile</u>	<u>Gew. %</u>
p-Phenylendiamin	0,2
Clupeincarbonat	5,0
Natriumperoxid	2,0
Natriumcarboxymethylcellulose	2,0
Stärke	Rest

50,0 g des obigen trockenen Haarfärbemittels werden zu der gleichen Gewichtsmenge Wasser gegeben und damit gemischt, worauf man eine Färbelösung mit 0,1 % p-Phenylendiamin, 2,5 % Clupeincarbonat, 1 % Natriumperoxid und 1 % Natriumcarboxymethylcellulose erhält. Die erhaltene Zusammensetzung hat einen pH-Wert von etwa 9. Hellblondes Haar wird unmittelbar nach dem Vermischen mit der verdickten Färbezusammensetzung überzogen und für etwa 25 Minuten mit ihr in Berührung gelassen. Das Haar wird braun gefärbt. Die dunkelbraune Farbe wird beim Waschen nicht wesentlich entfernt.

Äquivalente Haarfärbungen werden erreicht, wenn man in der obigen Zusammensetzung das p-Phenylendiamin durch o-Phenylendiamin, 2,4-Toluoldiamin, N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin, N-Phenyl-p-phenylendiamin, 4-Nitro-o-phenylendiamin, p-Aminophenol, m-Aminophenol, o-Aminophenol, 2-Nitro-p-aminophenol, N-Methyl-p-aminophenol, 2-Amino-1-phenol-4-sulfonsäure, p-Methoxyanilin, 2,5-Dimethoxyanilin, p-Hydroxyphenol, o-Hydroxyphenol, 2-Methoxyphenol, 4-Methoxyphenol, 3-Methoxy-4-hydroxybenzaldehyd bzw. 3,4-Di-



hydroxybenzaldehyd ersetzt. Mit diesen Zusammensetzungen gefärbtes Haar hat die in der Tabelle 2 aufgeführten Farben.

Tabelle 2

Vorläufer	Vorläufer Konz.,%	anfängliche Haar- farbe	endgültige Haarfarbe
p-Phenylendiamin	0,1	hellblond	stumpfes Braun
o-Phenylendiamin	0,1	hellblond	warmes Braun
2,4-Toluoldiamin	0,1	hellblond	warmes Braun
N,N-Dimethyl-p-pheny- lendiamin	0,1	hellblond	stumpfes Braun
N-Phenyl-p-phenylen- diamin	0,1	hellblond	schwarz
4-Nitro-o-phenylen- diamin	0,1	hellbraun	warmes Braun
p-Aminophenol	0,1	hellblond	stumpfes Braun
m-Aminophenol	0,1	hellblond	warmes Braun
o-Aminophenol	0,1	hellblond	warmes Braun
2-Nitro-p-aminophenol	0,1	hellbraun	warmes Braun
N-Methyl-p-aminophenol	0,1	hellblond	goldblond
2-Amino-1-phenol-4- sulfonsäure	0,1	hellblond	goldblond
p-Methoxyanilin	0,1	hellblond	blaugrau
2,5-Dimethoxyanilin	0,1	hellblond	stumpfes Braun
p-Hydroxyphenol	0,1	hellblond	stumpfes Blond
o-Hydroxyphenol	0,1	hellblond	stumpfes Braun
2-Methoxyphenol	0,1	hellblond	goldblond
4-Methoxyphenol	0,1	hellblond	rotgold
3-Methoxy-4-hydroxy- benzaldehyd	0,1	hellblond	stumpfes Blond
3,4-Dihydroxy- benzaldehyd	0,1	hellblond	rot

Beispiel 6

Dunkelbraunes Haarfärbemittel

<u>Bestandteile</u>	<u>Gew. %</u>
p-Aminodiphenylamin	0,05
4-Amino-2-nitrophenol	0,10
p-Aminophenol	0,21
2-Nitro-p-phenylendiamin	0,01
p-Phenylendiamin	2,1
1:1 Fusionsmischung aus 4-Nitro-o-phenylendiamin und 2-Nitro-p-phenylendiamin	0,2
Pyrogallol	0,2
Resorcin	1,4
Natriumsulfit	0,2
Arginincarbonat	20,0
Natriumperoxid	6,0
Natriumcarboxymethylcellulose	4,0
Stärke	Rest

Die obige trockene Zusammensetzung wird im Gewichtsverhältnis 1:1 zu Wasser gegeben und damit vermischt, worauf man eine geruchlose verdickte Färbelösung vom pH-Wert etwa 9,3 erhält. Unmittelbar nach dem Vermischen wird gebleichtes blondes Haar mit der verdickten Färbelösung überzogen und etwa 40 Minuten mit ihr in Berührung gelassen. Das Haar wird dunkelbraun gefärbt. Die dunkelbraune Farbe wird beim Waschen nicht wesentlich entfernt.

In der obigen Zusammensetzung wird das Arginincarbonat durch die äquivalente Menge Argininphosphat, Clupeincarbonat, Lacustrincarbonat, Salmincarbonat, Spermennukleoproteinphosphat, Iridinphosphat, der Nitratverbindung von macerierten Rinderhoden bzw. durch Gallinphosphat ersetzt. Die erhaltenen Formulierungen werden auf gebleichtes blon-

des Haar aufgetragen und färben dieses innerhalb von 20 bis 30 Minuten dunkelbraun. Die Farbe wird beim Waschen nicht wesentlich entfernt.

Äquivalente Ergebnisse werden erhalten, wenn man die obige Zusammensetzung vor der Anwendung auf das Haar zu Glycerin, Äthylalkohol, Isopropanol bzw. zu deren im Gewichtsverhältnis 1:1 hergestellten Mischungen mit Wasser gibt.

Äquivalente Färbelösungen erzielt man, wenn man die obigen Zusammensetzungen mit Natriumhydroxid und Triäthanolamin auf einen pH-Wert von etwa 11,0 bringt.

Die obigen Zusammensetzungen werden in einem Gewichtsverhältnis Farbstoffzusammensetzung zu Wasser von 1:3 zu Wasser gegeben. Die erhaltenen Haarfärbelösungen werden auf gebleichtes Haar aufgetragen und etwa 30 Minuten mit ihm in Berührung gelassen. Das Haar wird hellbraun gefärbt. Die Farbe wird beim Waschen nicht wesentlich entfernt.

#### Beispiel 7

#### Aschblondes Haarfärbemittel

<u>Bestandteile</u>	<u>Gew. %</u>
p-Aminodiphenylamin	0,005
o-Aminophenol	0,1
p-Aminophenol	0,025
2-Nitro-p-phenylendiamin	0,065
p-Phenylendiamin	0,15
Fusionsmischung aus 4-Nitro-o-phenylendiamin und 2-Nitro-p-phenylendiamin (Gewichtsverhältnis 1:1)	0,02
Fusionsmischung aus 2,2-Diaminoanisol und p-Phenylendiamin (Gewichtsverhältnis 1:2)	0,11
Hydrochinon	0,007

<u>Bestandteile</u>	<u>Gew. %</u>
Pyrogallol	0,5
Resorcin	0,13
Natriumsulfit	0,05
Salmincarbonat	40,0
Natriumperoxid	4,0
Natriumcarboxymethylcellulose	4,0
Stärke	Rest

Die obige Zusammensetzung wird im Gewichtsverhältnis 1:1 mit Wasser gemischt und für eine Stunde auf gebleichtes Haar aufgebracht. Die überschüssige Farbstoffzusammensetzung wird durch Spülen mit Wasser aus dem Haar entfernt. Das Haar wird aschblond gefärbt. Die Farbe ist gegen Shampoos beständig.

In der obigen Zusammensetzung werden jeweils die folgenden Modifizierungen vorgenommen:

Das Natriumperoxid wird durch die äquivalente Menge Harnstoff-Peroxid, Peroxyessigsäure, p-Chlorperoxybenzoesäure bzw. Methylperoxyessigsäure ersetzt. Mit diesen modifizierten Zusammensetzungen wird das Haar ebenfalls aschblond gefärbt.

Vor der Anwendung auf das Haar wird die obige Zusammensetzung im Gewichtsverhältnis 1:1 zu Wasser gegeben, dann wird der pH-Wert mit Chlorwasserstoffsäure auf 8,0 eingestellt. Das Haar wird innerhalb einer Stunde aschblond gefärbt.

Das Salmincarbonat wird durch die äquivalente Menge Clupein, Fontinin, Salmin, Iridin, Lacustrin, Gallin, Sturin, Spermennukleoproteine bzw. durch macerierete Rinderhoden ersetzt, und der pH-Wert wird mit Natriumhydrophosphatpuffer auf 9,3 eingestellt. Es werden äquivalente Zusammensetzungen

erhalten, ebenso wenn man das Salmincarbonat durch die äquivalente Menge Clupeincarbonat, Fontininphosphat, Salminacetat, Iridinchloracetat, Lacustrinfluorid, Gallinlactat, Sturinstearat, Sperrnukleoproteinbicarbonat bzw. durch das Benzoat von macerierten Rinderhoden ersetzt.

Gleich gute Ergebnisse erzielt man, wenn man das p-Aminodiphenylamin durch o-Phenylendiamin, m-Phenylendiamin, 4-Amino-2-nitrophenol, Nitro-p-phenylendiamin, N-Phenyl-p-phenylendiamin bzw. 2,4-Diaminoanisol ersetzt.

Erhöht man die Pyrogallolkonzentration auf 3 % und die Konzentration des p-Phenylendiamins auf 1,6 %, so erhält man ein schwarzes Haarfärbemittel. Diese Zusammensetzung wird im Gewichtsverhältnis 1:1 mit Wasser gemischt und etwa 10 Minuten lang auf Haar aufgetragen. Die Farbe des gefärbten Haares ist schwarz mit purpurfarbener Schattierung und gegen Shampoos im wesentlichen beständig.

Haarfärbemittel auf der Basis von Oxydationsfarbstoffen kommen gewöhnlich in einer Verpackung auf den Markt, in der die oxydierende Komponente und der Oxydationsfarbstoff getrennt verpackt sind. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung besteht die Oxydationskomponente aus einer wässrigen Peroxidlösung, wie vorliegend beschrieben, meistens aus einer wässrigen Hydroperoxidlösung mit einer Konzentration von etwa 0,1 bis etwa 6 Gew.%, und der Oxydationsfarbstoff aus einem der beschriebenen Vorläufer für den Oxydationsfarbstoff und einer Guanidin- bzw. Arginin- bzw. Protaminverbindung oder deren Salzen der angegebenen Art. Die Komponenten werden unmittelbar vor ihrer Anwendung auf das Haar vom Verbraucher miteinander vermischt. Eine solche Verpackung ist z.B. zusammengesetzt aus:

- (1) einer 113 g Flasche mit Wasserstoffperoxid (3 Gew.%  $H_2O_2$ ) und
- (2) einer Folienpackung mit der Oxydationsfarb-

stoffkomponente aus 4 g p-Phenylendiamin, 40 g Guanidiniumcarbonat, 2 g Natriumcarboxymethylcellulose und 10 g Stärke. Die Oxydationsfarbstoffkomponente wird mit dem Wasserstoffperoxid gemischt, und die Lösung wird auf das Haar aufgetragen. Es entsteht eine braun-schwarze Farbe, die gegen Shampoos im wesentlichen beständig ist.

Äquivalente Ergebnisse werden erhalten, wenn man in der obigen Zusammensetzung das Guanidiniumcarbonat durch die äquivalente Menge Guanidiniumphosphat, Guanidiniumchlorid, N-Methylguanidiniumphosphat, N-Methylguanidiniumchlorid bzw. N-Phenylguanidiniumcarbonat oder durch die äquivalente Menge Argininphosphat, Clupeincarbonat, Clupeinphosphat, Salmincarbonat bzw. Salminphosphat ersetzt.

Äquivalente Ergebnisse erhält man auch, wenn man in der obigen Zusammensetzung die 3 %ige wässrige Wasserstoffperoxidlösung durch ein äquivalentes Volumen einer 0,1 %igen Wasserstoffperoxidlösung ersetzt.

In der obigen Zusammensetzung wird das Guanidiniumcarbonat durch 0,1 g Guanidin, 10 g N-Äthylguanidin, 10 g N-Phenylguanidin, 0,5 g N,N'-Diphenylguanidin bzw. 1 g N-Hydroxyäthyl-N'-decylguanidin ersetzt.

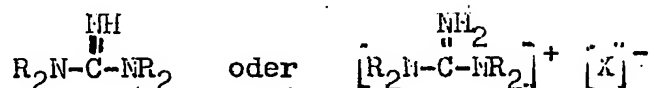
In der obigen Zusammensetzung wird das Guanidiniumcarbonat durch 0,1 g Arginin, 10 g Clupein, 10 g Salmin, 1 g Iridin, 0,01 g Spermennukleoproteine bzw. 20 g Lacustrin ersetzt. In jedem Fall enthält die Packung 5 g eines Puffermittels (4 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , 1 g  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ). Die entstandenen Zusammensetzungen werden zum Färben von Haar verwendet.

Verringert man in der obigen Zusammensetzung die Menge des p-Phenylendiamins auf 0,001 g, so wird eine hellbraune Färbung erreicht, die sich zum Tönen von blondem Haar eignet.

Patentansprüche

1. Haarfärbemittel, enthaltend:

- 1.(a) etwa 0,3 bis etwa 40 Gew.-% einer Guanidinverbindung der allgemeinen Formel



in der R ein Wasserstoffatom, ein niederer Alkyl-, ein Hydroxyalkyl- oder ein Arylrest und  $\text{X}^-$  ein mit Peroxiden verträgliches Anion ist, oder

- (b) etwa 0,1 bis etwa 20 Gew.-% Arginin, Protaminproteine oder Polypeptide

oder deren mit Peroxiden verträgliche Salze;

2. etwa 0,001 bis etwa 6 Gew.-% eines oder mehrerer Oxidationsfarbstoff-Vorläufer; und

3. etwa 0,1 bis etwa 6 Gew.-% einer wasserlöslichen Peroxidverbindung

mit einem pH-Wert in wässriger Lösung von etwa 8 bis etwa 11.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Guanidinverbindung aus Guanidiniumchlorid, Guanidiniumcarbonat oder Guanidiniumphosphat besteht.

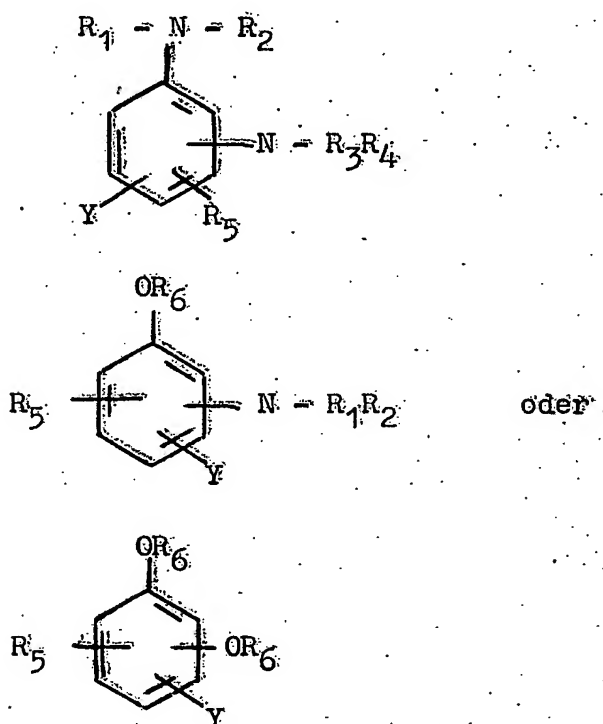
3. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Argininverbindung aus Arginincarbonat, Argininchlorid oder Argininphosphat besteht.

4. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Protaminprotein aus Clupein, Fontinin, Salmin, Irudin, Lacustrin, Callin, Sturin, Spermennucleoproteinen,

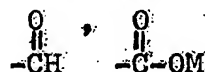
209842/1159

macerierten Rinderhoden oder deren mit Peroxiden ver-  
träglichen Salzen besteht.

5. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der  
Farbstoff-Vorläufer aus einer Verbindung der allgemei-  
nen Formeln



besteht, in denen Y ein Wasserstoff- oder Halogenatom,  
die Nitro-, Amino- oder Hydroxylgruppe,



oder  $-SO_3M$  ist, wobei M ein Wasserstoffatom, ein Alkali-  
oder Erdalkalimetall, die Ammonium- oder eine substi-  
tuierte Ammoniumgruppe ist, in der ein oder mehrere  
Wasserstoffatome durch Alkyl- oder Hydroxyalkylreste  
mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen ersetzt sind;  $R_1$ ,  $R_2$ ,  
 $R_3$  und  $R_4$  gleich oder verschieden sind und  $C_1$  bis  $C_4$   
Alkyl- oder Alkenylreste oder  $C_6$  bis  $C_9$  Aryl-, Alkaryl-  
oder Aralkylreste bedeuten,  $R_5$  ein Wasserstoffatom,

209842/1159



ein substituierter oder unsubstituierter  $C_1$  bis  $C_4$  Alkyl- oder Alkenylrest oder ein substituierter oder unsubstituierter  $C_6$  bis  $C_9$  Aryl-, Alkaryl- oder Aralkylrest ist, wobei die Substituenten die für Y angegebene Bedeutung haben,  $R_6$  ein Wasserstoffatom ein substituierter oder unsubstituierter  $C_1$  bis  $C_4$  Alkyl- oder Alkenylrest ist, wobei die Substituenten die für Y angegebene Bedeutung haben, oder aus deren mit Peroxiden verträglichen Salzen.

6. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Oxydationsfarbstoff-Vorläufer aus Pyrogallol, Resorcin, p-Phenylendiamin, o-Phenylendiamin, m-Phenylendiamin, o-Aminophenol, p-Aminophenol, 4-Amino-2-nitrophenol, Nitro-p-phenylendiamin, N-phenyl-p-phenylendiamin oder 2,4-Diaminoanisol besteht.
7. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es etwa 0,001 bis etwa 6 Gew.% eines die Farbe modifizierenden Mittels aus der Gruppe aromatische Amine, phenolische Verbindungen, aromatische Diamine und mehrwertige Phenole enthält.
8. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Peroxid aus Wasserstoffperoxid, Alkalimetallperoxiden oder Harnstoff-Peroxid besteht.
9. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es etwa 0,1 bis etwa 5 Gew.% eines mit Peroxiden verträglichen Puffers enthält, der den pH-Wert in wässriger Lösung auf etwa 8 bis etwa 11 zu halten vermag.
10. Mittel nach Anspruch 1, enthaltend:
  - 1.(a) etwa 8 bis etwa 12 Gew.% einer Guanidinverbindung, nämlich Guanidiniumchlorid, Guanidiniumcarbonat

oder Guanidiniumphosphat oder

(b) etwa 0,5 bis etwa 4 Gew.% Arginincarbonat, Argininchlorid, Argininphosphat, Clupeincarbonat oder Salminphosphat;

2. etwa 0,01 bis etwa 2 Gew.% eines Oxydationsfarbstoff-Vorläufers, nämlich Pyrogallol, Resorcin, p-Phenylendiamin, o-Phenylendiamin, m-Phenylendiamin, o-Aminophenol, p-Aminophenol, 4-Amino-2-nitrophenol, Nitro-p-phenylendiamin, N-Phenyl-p-phenylendiamin oder 2,4-Diaminoanisol; und

3. etwa 0,1 bis etwa 6 Gew.% einer wasserlöslichen Peroxidverbindung, nämlich Wasserstoffperoxid, Alkalimetallperoxide oder Harnstoff-Peroxid

wobei das Mittel in wässriger Lösung einen pH-Wert von etwa 9 bis etwa 10 hat.

11. Haarfärbemittel nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es in einer Packung die Komponenten 1 und 2 getrennt verpackt von der Komponente 3 enthält, wobei die Komponente 3 aus einer etwa 0,1 bis etwa 6 Gew.%igen wässrigen Wasserstoffperoxidlösung besteht.

12. Die Verwendung der Mittel nach Anspruch 1 bis 11 zum Färben von Haar.

Für

The Procter & Gamble Company  
Cincinnati, Ohio, U.S.A.

  
Rechtsanwalt